

N^o

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 8 - 3 6 2 6 5

(43)公開日 平成 8 年 (1996) 2 月 6 日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G03F 7/04

7/038

7/085

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平 6 - 3 0 7 3 5 4

(22)出願日 平成 6 年 (1994) 12 月 12 日

(31)優先権主張番号 特願平 6 - 1 0 0 3 5 9

(32)優先日 平 6 (1994) 5 月 16 日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000222118
東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 13 号

(71)出願人 000003193
凸版印刷株式会社
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号

(72)発明者 上村 敏文
東京都中央区京橋二丁目 3 番 13 号 東洋
インキ製造株式会社内

(72)発明者 森田 真治
東京都中央区京橋二丁目 3 番 13 号 東洋
インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトレジスト組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリビニルアルコール、重クロム酸塩およびコロイド状シリカゾルを含有するフォトレジスト組成物において、感度を向上させること。

【構成】 ポリビニルアルコール (A) 100 重量部に対し、重クロム酸塩 (B) 3~7 重量部と、コロイド状シリカゾル (C) 固形分で 5~40 重量部とを含有することを特徴とする。

【効果】 重クロム酸塩の量を最適化することで感度が向上し、露光工程の時間短縮が可能となった。

BE

(2)

特開平8-36265

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアルコール (A) 100重量部に対し、重クロム酸塩 (B) 1～15重量部と、コロイド状シリカゾル (C) 固形分で5～40重量部とを含有することを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項2】 コロイド状シリカゾル (C) の粒子径が50nm以下であることを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項3】 重クロム酸塩 (B) の重量部が3～7重量部であることを特徴とする請求項1、2いずれか記載のフォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リードフレームやシャドウマスクなどのパターン形成を必要とする分野に有用なフォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、エッチングレジストの感光性材料として、ゼラチン、カゼイン等の天然化合物や、ポリビニルアルコール等の合成高分子に、重クロム酸アンモニウム等の光架橋試薬を混合した2成分系が用いられている。しかし、ポリビニルアルコールは、高重合度であると解像性が劣り、低重合度であると解像性は向上するが現像時の密着性が悪いという問題があった。一方、エッチングレジストの密着性や解像性を向上させるためにポリビニルアルコールの変性を行おうとすると、手間やコストがかかるという問題があった。

【0003】 これらの従来から用いられているポリビニルアルコール類と重クロム酸塩からなるエッチングレジストでは、解像性を向上させるための手段として、レジストの基材への密着性だけではなく、現像時のレジストの膨張性を抑えることが必要である。しかしながら、ネガ型レジストの宿命的な問題点として現像時の膨潤は避けがたく、そのため高解像性が妨げられている。

【0004】 また、解像性はレジスト膜厚への依存度が大きいので、膜厚を薄くすることにより解像性を向上させる手段があるが、基材上の傷や凹凸をカバーし、また塗工時にピンホールを発生させないためには薄膜化にも限度がある。

【0005】 このような欠点を解決するために、ポリビニルアルコール (A) 100重量部に対し重クロム酸塩 1～15重量部と、コロイド状シリカゾル (C) 固形分で5～40重量部とを含有するようなフォトレジスト組成物が提案された。このようなフォトレジスト組成物は、レジスト組成中にコロイド状シリカゾルを含むため、基材上にレジスト皮膜を形成後に樹脂の凝集力が向上し、基材との密着性が上がる。その結果現像時のレジスト皮膜の膨潤を抑制し、高解像度のレジストパターンを形成させることができるようになった。

【0006】 しかしながら、含有する重クロム酸塩の量 50

2

が必要以上に多くなると感度が低下し、レジスト硬化に必要な光量が多くなることが指摘されるようになった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、解像性、現像時の密着性、および現像性に優れ、エッチング耐性、レジストのアルカリ剥離性、経時安定性も良好で、しかも特に高感度であるようなフォトレジスト組成物の提供にある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、ポリビニルアルコール (A) 100重量部に対し、重クロム酸塩 (B) 1～15好ましくは3～7重量部と、コロイド状シリカゾル (C) 固形分で5～40重量部とを含有することを特徴とするフォトレジスト組成物を提供する。

【0009】 ポリビニルアルコール (A) としては特に制限はないが、重合度200～1500、さらには300～700のものが好ましい。重合度が1500より高い場合には十分な解像性が得られず、逆に200より低い場合には密着性に問題が生じる。また、ケン化度は70～98、さらには75～95のものが好適に用いられる。ケン化度が98を越えるとポットライフや水溶性に問題があり、70未満であると密着性が劣る。なお、ポリビニルアルコールはカルボン酸塩、ホルマール変性、ブチラール変性、カチオン変性されたものであってもよく、2種以上を混合して用いてもよい。ポリビニルアルコールはフォトレジスト組成物中、5～30重量%の濃度で好適に用いられる。

【0010】 重クロム酸塩 (B) としては、重クロム酸アンモニウム、重クロム酸カリウム等が挙げられる。重クロム酸塩 (B) は、ポリビニルアルコール (A) 100重量部に対し、1～15重量部、好ましくは3～7重量部が望ましい。3重量部より少ないと架橋不足のためレジストが十分に硬化せず、一方、7重量部より多いとレジスト表面での光吸収が強まり、底部が硬化しにくくなるため、露光量はかえって多く必要となる。

【0011】 コロイド状シリカゾル (C) としては、例えば日産化学工業社製「スノーテックス20、30、40、50、N、O、S、C、20L、OL、XS、XL、YL、ZL、QAS-40、LSS-35、ISS-45」、旭電化社製「アデライトAT-20、AT-30、AT-40、AT-50、AT-20N、AT-20A、AT-30A、AT-20Q、AT-300、AT-300Q」、触媒化成工業社製「Cataloid S-20L、S-20H、S-30L、S-30H、SI-30、SI-40、SI-50、SI-350、SI-500、SI-45P、SI-80P、S、N、SA、SC-30」、デュボン社製「ルドックスHS-40、HS-30、LS、SM-30、TM、A、S、AM」等が挙げられる。

(3)

特開平8-36265

3

【0012】中でも、粒子径が50nm以下のコロイド状シリカゾルが好適に用いられる。粒子径が50nmを越えるものは、ポリビニルアルコールとの分散性が良くないので使用上には注意が必要となる。また、表面をA1で処理している「スノーテックスC」などは重クロム酸塩を添加した場合にゲル化や沈降を起こす可能性がある。なお、親水性の溶剤、例えばアルコール類などに分散されたコロイド状シリカゾルも使用用途により適宜使用することが可能である。コロイド状シリカゾル(C)は、ポリビニルアルコール水溶液(A)100重量部に対し固形分で5~40重量部、好ましくは10~30重量部用いられる。コロイド状シリカゾル(C)は、2種以上混合して用いてもよい。

【0013】次に、本発明のフォトレジスト組成物を用いてリソグラフィーを行なう方法について説明する。まず、本発明のフォトレジスト組成物を、処理すべき基材上にスピンコーター、バーコーター、ディップ法等を用いて均一に塗布し、プリベーク処理を施して厚さ1~10μm程度のレジスト膜を形成させる。プリベーク条件は使用したポリビニルアルコールおよび有機化合物にもよるが、一般に温度30~80℃、時間5~20分程度が適当である。

【0014】続いて、レジスト膜の不溶化させたい部分に紫外線を照射してパターン描画を行い、さらに現像液で処理し未露光部分を選択的に溶解除去することにより、レジストパターンを形成する。現像液としては、水、温水等が好適に用いられる。レジストパターンを形成した基材に、必要に応じてポストベーク処理を施した後エッチング処理を行い、基材露出部にエッチングパターンを形成する。ポストベーク処理は、そのまま、または酸化クロム水溶液に浸漬した後、例えば温度110~150℃、時間10~30分の条件で行なう。エッチングはドライエッチング、ウェットエッチングいずれも適応可能である。エッチング後、残存するレジストパターンを剥離等により除去すれば、リソグラフィー工程の1サイクルが終了する。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。例中、部は重量部を表す。

＜実施例1＞水70部に、ケン化度87、重合度500のポリビニルアルコール30部を溶解させた水溶液100部に、重クロム酸アンモニウム2.6部、コロイド状シリカゾル1(日産化学工業社製「スノーテックスXS」：粒子径4~6nm)固形分で6部およびコロイド状シリカゾル2(日産化学工業社製「スノーテックスO」：粒子径10~20nm)固形分で3部を混合させた組成物を、厚さ150μmの銅材にスピンコーターを用いて塗布したのち乾燥させ、厚さ8μmのレジスト膜を形成させた。

【0016】＜実施例2＞水80部に、ケン化度87、重合

4

度700のポリビニルアルコール15部とケン化度89、重合度300のポリビニルアルコール5部を混合溶解させた水溶液100部に、重クロム酸アンモニウム2部およびコロイド状シリカゾル(日産化学工業社製「スノーテックスO」：粒子径10~20nm)固形分で3部を混合させた組成物を、厚さ150μmの銅材にスピンコーターを用いて塗布したのち乾燥させ、厚さ8μmのレジスト膜を形成させた。

【0017】＜実施例3＞水95部に、ケン化度93、重合度700のポリビニルアルコール5部を溶解させた水溶液100部に、重クロム酸アンモニウム0.1部およびコロイド状シリカゾル(旭電化社製「アデライトAT-2O」：粒子径10~20nm)固形分で0.4部を混合させた組成物を、厚さ150μmの銅材にスピンコーターを用いて塗布したのち乾燥させ、厚さ8μmのレジスト膜を形成した。

【0018】＜実施例4＞水95部に、ケン化度95、重合度600のポリビニルアルコール4部とケン化度89、重合度300のポリビニルアルコール1部を混合溶解させた水溶液100部に、重クロム酸アンモニウム0.75部およびコロイド状シリカゾル(日産化学工業社製「スノーテックスN」：粒子径10~20nm)固形分で0.25部を混合させた組成物を、厚さ150μmの銅材にスピンコーターを用いて塗布したのち乾燥させ、厚さ8μmのレジスト膜を形成させた。

【0019】＜実施例5＞水80部に、ケン化度93、重合度700のポリビニルアルコール10部とケン化度87、重合度500のポリビニルアルコール10部を混合溶解させた水溶液100部に、重クロム酸アンモニウム1.5部、コロイド状シリカゾル(日産化学工業社製「スノーテックスOL」：粒子径40~50nm)固形分で2部および分散剤としてポリオキシエチレンフェノールエーテル(日本油脂社製「ノニオンNS-210」)1部を混合させた組成物を、厚さ150μmの銅材にスピンコーターを用いて塗布したのち乾燥させ、厚さ8μmのレジスト膜を形成させた。

【0020】＜実施例6＞水80部に、ケン化度87、重合度500のポリビニルアルコール20部を溶解させた水溶液100部に、重クロム酸アンモニウム1.5部およびコロイド状シリカゾル(日産化学工業社製「スノーテックスC」：粒子径10~20nm)固形分で2部を混合させた組成物を、厚さ150μmの銅材にスピンコーターを用いて塗布したのち乾燥させ、厚さ8μmのレジスト膜を形成させた。

【0021】＜実施例7＞水80部に、ケン化度87、重合度500のポリビニルアルコール20部を溶解させた水溶液100部に、重クロム酸アンモニウム1.2部、コロイド状シリカゾル(日産化学工業社製「スノーテックスC」：粒子径10~20nm)固形分で2部を混合させた組成物を、厚さ150μmの銅材にスピンコーターを用いて塗布したのち乾燥させ、厚さ8μmのレ

(4)

特開平8-36265

5

ジスト膜を形成させた。

【0022】＜実施例8＞水80部に、ケン化度93、重合度700のポリビニルアルコール15部とケン化度89、重合度300のポリビニルアルコール5部を混合溶解させた水溶液100部に、重クロム酸アンモニウム0.96部およびコロイド状シリカゾル（日産化学工業社製「スノーテックスO」：粒子径10～20nm）固形分で3部を混合させた組成物を、厚さ150μmの銅材にスピンコーターを用いて塗布したのち乾燥させ、厚さ8μmのレジスト膜を形成させた。

【0023】＜実施例9＞水95部に、ケン化度93、重合度700のポリビニルアルコール5部を溶解させた水溶液100部に、重クロム酸アンモニウム0.3部およびコロイド状シリカゾル（旭電化社製「アデライトAT-20」：粒子径10～20nm）固形分で0.4部を混合させた組成物を、厚さ150μmの銅材にスピンコーターを用いて塗布したのち乾燥させ、厚さ8μmのレジスト膜を形成させた。

【0024】＜比較例1＞水70部に、ケン化度87、重合度500のポリビニルアルコール24部とケン化度87、重合度300のポリビニルアルコール6部を混合溶解させた水溶液100部に、重クロム酸アンモニウム6部を混合させ

6

た組成物を、厚さ150μmの銅材にスピンコーターを用いて塗布したのち乾燥させ、厚さ8μmのレジスト膜を形成させた。

【0025】＜比較例2＞水80部に、ケン化度87、重合度500のポリビニルアルコール20部を溶解させた水溶液100部に、重クロム酸アンモニウム1部およびコロイド状シリカゾル（旭電化社製「アデライトAT-20N」：粒子径10～20nm）固形分で10部を混合させた組成物を、厚さ150μmの銅材にスピンコーターを用いて塗布したのち乾燥させ、厚さ8μmのレジスト膜を形成させた。

【0026】実施例1～9および比較例1、2で得られたレジスト膜に、ネガフィルム（コダック社製「No.2ステップタブレット」）と解像度指標として10～100μmを5μm毎に解像されているフォトマスクを介して、高圧水銀ランプで650mJ/cm²の紫外線を照射し、水で現像した後、レジストパターンの外観を観察した。また、レジスト膜が基材上に残存した段数を測定して、感度を評価し、解像されている線幅を測定して解像度を評価した。結果を表1に示す

【0027】

【表1】

	実施例									比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
感度（段数）	4	3	2	3	4	3	5	6	6	1	4
解像度（ μm ）	30	25	35	30	35	35	25	20	25	45	50

【0028】

【発明の効果】本発明により、解像性、現像時の密着性、および現像性に優れ、エッチング耐性、レジストの

アルカリ剥離性、経時安定性も良好で、しかも特に高感度であるようなフォトリソレジスト組成物が得られるようになった。

フロントページの続き

(72)発明者 名取 恵子

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 田村 章

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内